

IAP20 Rec'd PCT/PTO 16 DEC 2005

**COMPOSITION SILICONE RETICULABLE EN GEL ADHESIF**

Le domaine de la présente invention est celui des compositions à base de polyorganosiloxanes (POS) aptes à réticuler par des réactions d'addition ou d'hydrosilylation, faisant intervenir des substituants hydrogènes et des radicaux éthyléniquement insaturés, c'est-à-dire des alcényles en particulier du type vinyle. L'hydrosilylation est généralement catalysée par des composés métalliques, par exemple de nature platinique.

La présente invention concerne plus précisément des compositions silicones réticulables en gel adhésif par hydrosilylation, à température ambiante ou par élévation de température. L'invention vise enfin les systèmes précurseurs stockables de tels gels silicones.

Au sens de la présente invention, le terme gel silicone désigne un produit silicone réticulé caractérisé par un taux de pénétration compris par exemple entre 20 à 500 dixièmes de mm (mesure par pénétrométrie ASTM D 2137, poids de la tige et du cône : 62,5 g).

Les gels silicones sont traditionnellement obtenus par réticulation d'une composition comprenant un polyorganosiloxane porteur d'au moins deux fonctions vinyles par molécule, un polyorganohydrogénosiloxane porteur d'au moins deux fonctions SiH par molécule, un polyorganosiloxane non fonctionnalisé et un catalyseur d'hydrosilylation à base de platine. Ces gels silicones mi-solides mi-liquides sont traditionnellement utilisés pour la protection de matériels électroniques sensibles aux vibrations, aux chocs, à la température et de manière plus générale aux agressions physiques et chimiques de l'atmosphère ambiante. Pour leur mise en oeuvre dans cette application, les gels silicones encapsulent les composants électroniques ("Potting"). Les gels silicones sont aussi utilisés comme matériau médical de base, notamment pour l'élaboration de prothèse, implants ou de pansements. Ils sont aussi utilisés comme adhésif, pour autant que leurs propriétés adhérentes soient significatives et comme matériau amortisseur de choc.

Pour toutes ces applications, les propriétés physiques de ces gels sont adaptées suivant l'utilisation en faisant varier les taux de motifs siloxyles porteurs de fonctions Si-vinyle et SiH.

Cependant, un des problèmes majeurs de ce type de gels silicones est le maintien dans le temps des propriétés physiques, telles que la viscoélasticité, du notamment à la faible intégration dans la matrice réticulée du

polyorganosiloxanne non fonctionnalisé, qui de ce fait est facilement extractible par lixiviation entraînant une détérioration des performances du gel comme par exemple les propriétés d'adhésion. C'est pour cette raison que traditionnellement ces gels sont obtenus à partir de composition comprenant un fort pourcentage en poids de polyorganosiloxanne non fonctionnalisé, de l'ordre de 50% en poids par rapport au poids total des constituants afin de pouvoir optimiser les propriétés viscoélastiques notamment pour des applications telles que la fabrication de prothèses. De plus, des propriétés adhésives sont souvent recherchées pour des utilisations spécifiques comme par exemple dans le domaine médical ou paramédical avec des applications de type pansements.

On connaît de la demande de brevet européen n° 532 362 des compositions de gel silicone comprenant :

A - un polyorganosiloxane comprenant de 90 à 97 % molaire de motifs  $D = R(CH_3)SiO_{2/2}$ , 0,1 à 2,5 % molaire de motifs  $T = R SiO_{3/2}$ , et 0,1 à 4 % molaire de motifs terminaux  $M = (CH_3R)SiO_{1/2}$  avec  $R =$  méthyle, phényle ou  $CF_3CH_2CH_2-$ , et avec la condition selon laquelle ces deux derniers groupements  $R$  représentent 0,5 à 10 % molaire du total des groupements  $R$  ;

B - un polyhydrogéoorganosiloxane comprenant au moins un  $SiH$  par molécule et déterminant un ratio  $SiH/SiVi$  compris entre 0,5 et 1,5, et

C - un catalyseur à base de platine.

La quête d'une autoadhérence pour les gels silicones n'a pas été le moteur de l'invention décrite dans cette demande. Le POS B hydrogéné peut être constitué par un POS du type poly(diméthylsiloxyl) $_{\alpha,\omega}$ (diméthylhydrogénosiloxyl) et éventuellement par un POS du type poly(diméthylsiloxyl)(méthylhydrogénosiloxyl) $_{\alpha,\omega}$ (diméthylhydrogénosiloxyl).

Dans cette demande, seuls sont exemplifiés les mélanges, d'une part, de POS  $\alpha,\omega$ -vinylé et phényle substitués, et d'autre part de POS hydrogénés dans les chaînes et aux extrémités de celles-ci. La viscosité des POS A mis en oeuvre est de l'ordre de 1000 mPa.s, tandis que celle des POS B utilisées pour la préparation des gels, est de l'ordre de 100 mPa.s. La présence de motifs  $T$  ( $SiO_{4/2}$ , résine) présentés comme promoteurs de stabilité physique des gels à basse température, est une des caractéristiques essentielles de cette proposition technique antérieure. Enfin, il est à souligner qu'il n'est nullement fait allusion au maintien des propriétés physiques dans le temps du gel ou de quelconques propriétés adhésives des gels considérés.

Dans cet état de connaissance, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de fournir des compositions silicones réticulables en gel par hydrosilylation, lesdites compositions se devant de conduire à des gels silicones doués pour le moins des qualités attendues dans les produits de l'art antérieur à savoir : amortissement, vitesse rapide de réticulation et faisabilité industrielle. Ces qualités recherchées dans le cadre de l'invention se doivent en outre d'être meilleures que celles obtenues jusqu'alors. Enfin et surtout, on vise à atteindre des gels silicones présentant des propriétés d'adhérence (d'auto-adhérence) améliorées, lesquelles sont particulièrement souhaitables notamment dans les applications des gels pour les applications médicales et paramédicales, telles que des pansements, pour ne citer qu'elles..

La Demanderesse a mis en oeuvre d'importants moyens de recherche et de nombreuses expérimentations pour atteindre cet objectif parmi d'autres. Et au terme de cela, elle a eu le mérite de trouver, de manière tout à fait surprenante et inattendue, qu'il convient d'introduire dans une composition standard, apte à réticuler pour former un gel silicone, un polyorganosiloxane monofonctionnel porteur d'un seul groupement Si-alcényle par molécule.

Un autre objectif de l'invention est de fournir des gels ayant des propriétés physiques stables dans le temps, c'est-à-dire un gel ne présentant pas une dégradation de ses propriétés physique par lixiviation du polyorganosiloxane non fonctionnalisé.

Un autre objectif incident de l'invention est de fournir une composition silicone précurseur de gel adhésif, qui soit simple à préparer, économique, stable au stockage, et qui soit aisé à utiliser pour l'utilisateur final, qui applique la composition juste avant qu'elle se transforme en gel in situ.

Un autre objectif incident de l'invention est de fournir un système précurseur de gel silicone adhésif, à base de la composition du type de celle décrite ci-dessus ; ledit système se devant d'être une forme stable au stockage et facile à manipuler et à utiliser pour la préparation du gel.

Un autre objectif incident de l'invention est de fournir des applications de la composition ci-dessus et du gel dont elle peut être à l'origine,

- à titre de moyens d'encapsulation et de protection d'unités électroniques ("Potting" i.e. immersion ou bien encore revêtement ou gainage).
- à titre de matériaux médicaux utiles, par exemple, pour la fabrication d'implants, de prothèses, de ciment d'assemblage..... ou bien encore pour la fabrication d'articles orthopédiques ou paramédicaux (pansements),
- à titre de mortier et/ou de mastic d'étanchéification,

- et enfin à titre d'adhésif.

Tous ces objectifs, parmi d'autres, sont atteints par la présente invention qui concerne une composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation, caractérisée en ce qu'elle est constituée essentiellement de:

(A) – au moins un polyorganosiloxane POS (I) comportant :

a) des motifs siloxyles terminaux de type  $M = (R)_2(H)SiO_{1/2}$

dans lesquels les radicaux R, identiques ou différents, correspondent à un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C1-C6, éventuellement substitué et/ou aryle substitué ou non, et

b) des motifs siloxyles, identiques ou différents, de type  $D = (R^1)_p(H)_qSiO_{2/2}$  dans lesquels les radicaux  $R^1$  répondent à la même définition que R et  $p = 1$  ou 2,  $q = 0$  ou 1 et  $p + q = 2$  ;

avec la condition selon laquelle le polyorganosiloxane POS (I) comprend au moins deux radicaux SiH par molécule ;

(B) – au moins un polyorganosiloxane POS (II) comportant :

a) des motifs siloxyles terminaux de type  $M = (X)_s(R^2)_tSiO_{1/2}$

dans lesquels les radicaux  $R^2$  répondent à la même définition que R, les radicaux X correspondent à des groupements alcényles ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence des groupements vinyles,  $s = 0$  ou 1,  $t = 2$  ou 3 et  $s + t = 3$  ; et

b) des motifs siloxyles, identiques ou différents, de type  $D = (X)_u(R^3)_vSiO_{2/2}$  dans lesquels les radicaux  $R^3$  répondent à la même définition que R, les radicaux X correspondent à des groupements alcényles ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence des groupements vinyles,  $u = 0$  ou 1,  $v = 1$  ou 2 et  $u + v = 2$ ,

avec la condition selon laquelle le polyorganosiloxane POS (II) comprend au moins deux radicaux X par molécule ;

(C) - au moins un polyorganosiloxane monofonctionnel POS (III) essentiellement linéaire, ayant moins de 2 % molaire de motif  $T = RSiO_{3/2}$ , de préférence moins de 1,5 % et encore plus préférentiellement moins de 1% molaire de motif  $T = RSiO_{3/2}$  et comportant par molécule un groupement alcényle (X) ayant de 2 à 6 atomes de carbone directement lié à un atome de silicium, de préférence un groupement vinyle directement lié à un atome de silicium, ledit POS (III) comprenant :

a) des motifs siloxyles terminaux, identiques ou différents, de type

$M = (X)_w(R^4)_xSiO_{1/2}$

dans lequel les radicaux  $R^4$  répondent à la même définition que R,  $w = 0$  ou 1,  $x = 2$  ou 3 et  $w + x = 3$  ; et

b) au moins un motif siloxyle  $D = (X)_y(R^5)_zSiO_{2/2}$

5 dans lequel les radicaux  $R^5$  répondent à la même définition que R,  $y = 0$  ou 1,  $z = 1$  ou 2 et  $y + z = 2$ ,

(D) – une quantité efficace d'au moins un catalyseur de réaction d'hydrosilylation ;  
et

10

(E) – éventuellement au moins un polyorganosiloxane non fonctionnalisé POS (IV) comportant :

a) des motifs siloxyles terminaux de type  $M = (R^6)_3SiO_{1/2}$

dans lesquels les radicaux  $R^6$  répondent à la même définition que R, et

15

b) des motifs siloxyles, identiques ou différents, de type  $D = (R^7)_2SiO_{2/2}$  dans lesquels les radicaux  $R^7$  répondent à la même définition que R ;

avec la condition selon laquelle la quantité des constituants (A), (B), (C) et (E) est choisie de manière à ce que le rapport molaire r des atomes d'hydrogène liés au silicium aux radicaux alcényles (X) liés au silicium soit compris entre 0,2 : 1 et 5 : 1.

20

La mise en oeuvre de ces POS spécifiquement sélectionnés permet d'obtenir des gels silicones aux propriétés améliorées, dont certaines vont être énoncées ci-après.

25

Tout d'abord la vitesse de réticulation de ces gels est élevée, ce qui répond aux exigences de faisabilité et de rentabilité industrielle, notamment de l'application "Potting" de composants électroniques sensibles.

De plus, les propriétés viscoélastiques des gels préparés à partir des compositions selon l'invention correspondent bien à l'état mi-solide/mi-liquide recherché. Cet état est propre à procurer des qualités d'amortissement idoines, qui permettent une parfaite absorption des chocs et des vibrations.

30

Les gels obtenus ont, en outre, l'avantage d'être stables dans le temps et à basse température (jusqu'à  $-120^\circ C$ ), c'est-à-dire qu'ils maintiennent leurs propriétés physiques sans présenter une dégradation des propriétés physiques par lixiviation du polyorganosiloxane non fonctionnalisé.

35

Il est à souligner que ces qualités sont acquises aux compositions et aux gels selon l'invention, nonobstant la non-présence obligatoire de POS

comprenant des motifs T, ce qui va à l'encontre de l'enseignement de l'art antérieur.

Enfin et surtout, l'un des grands intérêts des compositions de l'invention est qu'elles conduisent à des gels silicones adhérents ou auto-adhérents nécessaire  
5 à des applications paramédicales telles que par exemple les pansements.

Il est important de noter que ce gain d'adhésion ne se fait pas au détriment des autres propriétés des compositions et des gels de l'invention.

De préférence, la quantité des constituants (A), (B), (C) et (E) est choisie de  
10 manière à ce que le rapport molaire r des atomes d'hydrogène liés au silicium aux radicaux alcényles (X) liés au silicium soit compris entre 0,5 :1 et 1,5 :1, et encore plus préférentiellement égale à 1 :1.

De préférence, le catalyseur de réaction d'hydrosilylation est à base de platine.

15 En pratique, les POS (I) plus volontiers mis en oeuvre sont les polyorganosiloxanes de type poly(diméthylsiloxyl)(siloxyméthylhydrogène)- $\alpha,\omega$ -(diméthylhydrogènesiloxyl) et les polydiméthylsiloxanes- $\alpha,\omega$ -(diméthylhydrogènesiloxyl). Ces POS (I) sont des produits commerciaux comme par exemple les produits de la gamme des RHODORSIL® 626V ; RHODORSIL®  
20 620V et RHODORSIL® 628V de la société RHODIA, et sont largement divulgués tant en ce qui concerne leurs structures que leurs synthèses dans la littérature technique.

D'une manière préférée, le POS (I) est sensiblement linéaire, c'est-à-dire qu'il comporte moins de 2% de motif  $\text{RSiO}_{3/2}$ , et possède une viscosité  
25 dynamique inférieure ou égale à 10000 m.Pa.s, de préférence à 6000 mPa.s et encore plus préférentiellement comprise entre 5 et 5000 mPa.s.

Selon une autre variante, le % en poids de groupes réactifs hydrogènes, liés directement à un atome de silicium, est compris entre 1 et 35%.

30 S'agissant du POS (II), les plus volontiers mis en oeuvre sont des polydiméthylsiloxanes  $\alpha,\omega$  (diméthylvinylsiloxyl) ou des polyorganosiloxanes de type poly(diméthylsiloxyl) (méthylvinylsiloxyl)  $\alpha,\omega$  (diméthylvinylsiloxyl).

Ces POS (II) sont des produits commerciaux comme par exemple les produits de la gamme des RHODORSIL® 621V de la société RHODIA, et sont  
35 largement divulgués tant en ce qui concerne leurs structures que leurs synthèses dans la littérature technique.

D'une manière préférée, le POS (II) est sensiblement linéaire, c'est-à-dire qu'il comporte moins de 1% de motif  $\text{RSiO}_{3/2}$ , et possède une viscosité

dynamique inférieure ou égale à 200 000 m.Pa.s, de préférence à 170 000 mPa.s et encore plus préférentiellement comprise entre 20 et 165 000 mPa.s.

Selon une autre variante, le % en poids de groupes réactifs alcényles liés directement à un atome de silicium, est compris entre 0,025 % et 3%.

5

S'agissant du POS (III) monofonctionnel, le groupement alcényle directement lié à un atome de silicium est soit en bout de chaîne, porté par un motif siloxyle de type M, soit pendant, c'est-à-dire porté par un motif siloxyle de type D. Les plus volontiers mis en oeuvre sont les polyorganosiloxanes monofonctionnels comme les (diméthylvinylsiloxo)-polydiméthylsiloxanes ou les polyorganosiloxanes de type poly(diméthylsiloxo)- (méthylvinylsiloxo)- $\alpha,\omega$  (triméthylsiloxo).

Ces POS (III) sont des produits commerciaux comme par exemple les produits de la gamme Silopren® TP 3354 ou Silopren® TP 3608 de la société GE Bayer.

15

D'une manière préférée, le POS (III) possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 150 000 m.Pa.s et de préférence comprise entre 20 et 100 000 mPa.s.

20

S'agissant du POS (IV) non fonctionnalisé, les plus volontiers mis en oeuvre sont des huiles polydiméthylsiloxanes- $\alpha,\omega$ -(triméthylsiloxo) ou PDMS. Ces POS (IV) sont des produits commerciaux comme par exemple les produits de la gamme des RHODORSIL® 47V (par exemple 47V20, 47V100, 47V500, 47V500, 47V12500 ou 47V30000) de la société RHODIA, et sont largement divulgués tant en ce qui concerne leurs structures que leurs synthèses dans la littérature technique.

25

D'une manière préférée, le POS (IV) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 50 000 mPa.s, de préférence comprise entre 20 et 40 000 mPa.s.

30

Le catalyseur (D) est un autre élément important de la composition selon l'invention. Il s'agit, de préférence, d'un complexe organométallique du platine ou bien encore de l'un des catalyseurs à base de platine traditionnellement mis en oeuvre pour la catalyse de réactions d'hydrosilylation entre des groupes SiH et des groupes SiVi. A titre d'exemples, on peut citer le platine noir, l'acide chloroplatinique, un acide chloroplatinique modifié par un alcool, un complexe de l'acide chloroplatinique avec une oléfine, un aldéhyde, un vinylsiloxane ou un alcool acétylénique, entre autres. Le brevet US N° 2 823 218 divulgue un

35

catalyseur d'hydrosilylation du type acide chloroplatinique et le brevet US N° 3 419 593 est relatif à des catalyseurs formés par des complexes d'acide chloroplatinique et d'organosilicone du type vinylsiloxane. Des complexes de platine et d'hydrocarbures utiles comme catalyseur d'hydrosilylation sont  
5 divulgués par les brevets US N° 3 159 601 et 3 159 662. Le brevet US N° 3 723 497 décrit un acétylacétonate de platine et le brevet US N° 3 220 972 a pour objet des catalyseurs à base d'alcoolate de platine.

Pour le composant (D), on entend par quantité efficace d'au moins un catalyseur de réaction d'hydrosilylation, la quantité suffisante pour amorcer la  
10 réaction d'hydrosilylation. Concernant la quantité catalytiquement efficace à mettre en oeuvre, il va de soi que l'homme du métier du domaine considéré est parfaitement à même de déterminer la quantité optimale de catalyseur pour promouvoir la réaction d'hydrosilylation. Cette quantité dépend notamment de la nature du catalyseur et des POS en cause. Pour fixer les idées on peut indiquer  
15 qu'elle sera comprise entre 0,001 et 0,5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Pour améliorer la stabilité au stockage de la composition selon l'invention et pour fournir aux utilisateurs une forme commerciale aisément manipulable, il est  
20 prévu un système à au moins deux composants A et B comprenant les constituants (A), (B), (C) et éventuellement le constituant (E) de la composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation telle que définie selon l'invention, avec comme condition que le catalyseur de réaction d'hydrosilylation (D) soit séparé du constituant (B).

Pour simplifier l'utilisation, il est préférable de proposer un système bi-composant dont les proportions A : B sont comprises entre 10 : 100 et 100 : 10 et de préférence entre 40 : 60 et 60 : 40, et encore plus préférentiellement de 50 : 50 parties en poids environ.

30

S'agissant de la préparation du gel, on peut préciser que la réticulation de la composition en gel intervient à la température ambiante ou après chauffage à des températures comprises entre 50 et 200° C par exemple. Dans ce contexte, les durées de réticulation nécessaires sont, par exemple, comprises entre quelques  
35 mn et 1 heure 30 mn. Le gel adhésif réticulé obtenu à partir de la composition décrite ci-dessus forme un objet à part entière de la présente invention.

S'agissant des applications, la composition et le gel selon l'invention peuvent



être utilisés comme moyens amortisseurs de choc et de protection de composants électroniques ou analogues ("Potting"). La composition et/ou le gel peuvent ainsi être versés dans un conteneur comprenant des éléments électroniques sensibles montés sur un support quelconque, par exemple en  
5 résine époxy. Il s'agit en fait d'une immersion des éléments fragiles dans la composition silicone.

La composition et le gel peuvent également encapsuler des composés électroniques sensibles en vue de les protéger par d'autres moyens, par exemple  
10 par gainage de revêtement.

Compte tenu de ces propriétés adhésives particulièrement significatives, le gel silicone selon l'invention peut aussi être avantageusement utilisé pour la préparation d'adhésifs, de matériau médical, de préférence du type de ceux entrant dans la constitution des implants, prothèses, ciments ou analogues ; de  
15 matériau paramédical, de produits d'étanchéification, de mastics ou de produits d'assemblage.

La présente invention concerne également, à titre de produits nouveaux : les adhésifs, les matériaux médicaux et paramédicaux, tels que par exemple les  
20 pansements, et les moyens amortisseurs de choc et de protection, les ciments, mastics ou étanchéificateurs réalisés à partir de ce gel silicone.

Dans ces applications, il est possible d'exploiter tout ou partie des propriétés avantageuses du gel et de la composition selon l'invention : grande vitesse de  
25 réticulation, stabilité physique (viscoélasticité) à basse (jusqu'à - 120 °C) et à haute température, propriétés d'amortissement, qualité d'isolant notamment par rapport à l'air et à l'eau notamment, et enfin et surtout propriétés adhésives.

S'agissant des applications, la composition et le gel selon l'invention peuvent être utilisés comme moyens amortisseurs de choc et de protection de  
30 composants électroniques ou analogues ("Potting"). La composition et/ou le gel peuvent ainsi être versés dans un conteneur comprenant des éléments électroniques sensibles montés sur un support quelconque, par exemple en résine époxy. Il s'agit en fait d'une immersion des éléments fragiles dans la composition silicone.

35

La composition et le gel peuvent également encapsuler des composés électroniques sensibles en vue de les protéger par d'autres moyens e.g. : gainage de revêtement.... Compte tenu de ces propriétés adhésives particulièrement

significatives, le gel silicone selon l'invention peut aussi être avantageusement utilisé pour la préparation :

- 5                   - d'adhésifs,
- de matériau médical, de préférence du type de ceux entrant dans la constitution des implants, prothèses, ciments ou analogues;
- de produits d'étanchéification, de mastics, de composition de scellage, ou
- 10               - de produits d'assemblage.

15               L'invention concerne donc également l'utilisation du gel adhésif réticulé du système à au moins deux composants (A1) et (B1) selon l'invention ou de la composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon l'invention, dans le domaine :

- des adhésifs,
- des enduits,
- des mastics d'étanchéification,
- de l'encapsulation et la protection d'unités électroniques,
- 20               - des matériaux pour la fabrication d'implants et de prothèses,
- des amortisseurs de choc et de protection,
- des ciments d'assemblage, et
- des pansements.

25               Les exemples non limitatifs qui suivent, montrent diverses possibilités de formulation des compositions selon l'invention ainsi que les caractéristiques et les propriétés des gels silicones obtenus par réticulation desdites compositions.

#### 30               EXEMPLES:

                  Les compositions décrites se présentent sous forme bicomposante et la réticulation s'effectue après mélange de deux parties nommées A et B dans un rapport 50 /50.

35               1) La liste ci-dessous décrit les matières premières utilisées dans les compositions des parties A et B de ce gel :

- POS (I) = huile poly(diméthylsiloxyl)(siloxyméthylhydrogène)- $\alpha,\omega$ -  
(diméthylhydrogénosiloxyl) ou l'huile poly(diméthylsiloxyl) $\alpha,\omega$

(diméthylhydrogénosiloxy) de viscosité 10 mPa.s contenant environ 5 à 10% en poids de groupements SiH.

- POS (II) = huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$  (diméthylvinylsiloxy) de viscosité 300 mPa.s contenant environ 0,1% en poids de groupements vinyloxy.
- 5 • POS (III) monofonctionnel = huile (méthylvinylsiloxy)polydiméthylsiloxane- $\alpha,\omega$ -(triméthylsiloxy) de viscosité 300 mPa.s et contenant entre 0,5 et 0,13% en poids de groupement vinyle et contenant moins de 1% molaire de motif siloxyle T.
- 10 • POS (IV) = huile polydiméthylsiloxane  $\alpha,\omega$  (triméthylsiloxy) de viscosité 300 mPa.s.
- Catalyseur (V) = complexe organométallique du platine utilisé comme catalyseur de réticulation ; les concentrations de ce catalyseur sont données en % en poids de Pt métal de degré d'oxydation = 0 par rapport à la masse totale de la composition

2) Le tableau 1 décrit les concentrations de chacun de ces constituants dans les parties A et B

Tableau 1 : Constitution des compositions testées :

Composition	partie A	partie B
Constituants	Concentration en poids (%)	
POS (I) [SiH]	-	3
POS (II) [SiVi]	63	63
POS (III) [mono-SiVi]	25	24
POS (IV) [PDMS]	12	10
Catalyseur (D)	0,01	-
Viscosité mPa.s	3500	3500
Ratio SiH/SiVi	1:1	1:1

3) Méthodologie d'obtention des gels :

- Les gels sont préparés par simple mélange des constituants des compositions, dans un réacteur agité et placé à 25 °C.

#### 4) Propriétés physiques et d'adhérence du gel obtenu

5

Tableau 2 .

Réticulation	A + B	Comparatif Rhodorsil® RT gel 8260
module visqueux G'', Pa module élastique G', Pa	1700 800	920 630
Test de pénétration (mm)	170	180
Test d'adhésion	Très collant	collant

10 Les propriétés viscoélastiques G' et G'' ont été mesurées sur un rhéomètre Haake RS150 dans les conditions suivantes :

- Température = 120° C ;

15

- Balayage de fréquence = 1hertz ;

Le test de pénétration est effectué suivant un test analogue à la norme DIN ISO-2137 (poids du cône et de la tige : 62,5g).

20 Le test d'adhésion consiste en une comparaison qualitative entre le gel comparatif (Rhodorsil® RT Gel 8260 vendu par la société Rhodia) et le gel selon l'invention.

Le gel obtenu présente une bonne stabilité dans le temps malgré un pourcentage en poids de polydiméthylsiloxane de l'ordre de 10% dans la composition (versus 50% pour les compositions standards).

25

Ces résultats montrent bien que le gel obtenu à partir de la composition présente de bonnes propriétés physiques et une bonne aptitude à l'adhérence.

## REVENDICATIONS

1 - Composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation, caractérisée en ce qu'elle est constituée essentiellement de:

5 (A) – au moins un polyorganosiloxane POS (I) comportant :

a) des motifs siloxyles terminaux de type  $M = (R)_2(H)SiO_{1/2}$

dans lesquels les radicaux R, identiques ou différents, correspondent à un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C1-C6, éventuellement substitué et/ou aryle substitué ou non, et

10 b) des motifs siloxyles, identiques ou différents, de type  $D = (R^1)_p(H)_qSiO_{2/2}$  dans lesquels les radicaux  $R^1$  répondent à la même définition que R et  $p = 1$  ou 2,  $q = 0$  ou 1 et  $p + q = 2$  ;

avec la condition selon laquelle le polyorganosiloxane POS (I) comprend au moins deux radicaux SiH par molécule ;

15

(B) – au moins un polyorganosiloxane POS (II) comportant :

a) des motifs siloxyles terminaux de type  $M = (X)_s(R^2)_tSiO_{1/2}$

dans lesquels les radicaux  $R^2$  répondent à la même définition que R, les radicaux X correspondent à des groupements alcényles ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence des groupements vinyles,  $s = 0$  ou 1,  $t = 2$  ou 3 et  $s + t = 3$  ; et

20

b) des motifs siloxyles, identiques ou différents, de type  $D = (X)_u(R^3)_vSiO_{2/2}$  dans lesquels les radicaux  $R^3$  répondent à la même définition que R, les radicaux X correspondent à des groupements alcényles ayant de 2 à 6 atomes de carbone, de préférence des groupements vinyles,  $u = 0$  ou 1,  $v = 1$  ou 2 et  $u + v = 2$ ,

25

avec la condition selon laquelle le polyorganosiloxane POS (II) comprend au moins deux radicaux X par molécule ;

30 (C) - au moins un polyorganosiloxane monofonctionnel POS (III) essentiellement linéaire, ayant moins de 2 % molaire de motif siloxyle  $T = RSiO_{3/2}$ , de préférence moins de 1,5 % et encore plus préférentiellement moins de 1% molaire de motif  $T = RSiO_{3/2}$  et comportant par molécule un groupement alcényle (X) ayant de 2 à 6 atomes de carbone directement lié à un atome de silicium, de préférence un

35 groupement vinyle directement lié à un atome de silicium, ledit POS (III) comprenant :

a) des motifs siloxyles terminaux, identiques ou différents, de type  $M = (X)_w(R^4)_xSiO_{1/2}$

dans lequel les radicaux  $R^4$  répondent à la même définition que R,  $w=0$  ou 1,  $x=2$  ou 3 et  $w+x=3$  ; et

- 5      b) au moins un motif siloxyle  $D = (X)_y(R^5)_zSiO_{2/2}$   
dans lequel les radicaux  $R^5$  répondent à la même définition que R,  $y=0$  ou 1,  $z=1$  ou 2 et  $y+z=2$ ,

(D) – une quantité efficace d'au moins un catalyseur de réaction d'hydrosilylation ;  
et

10

(E) –éventuellement au moins un polyorganosiloxane non fonctionnalisé POS (IV) comportant :

- a) des motifs siloxyles terminaux de type  $M = (R^6)_3SiO_{1/2}$   
dans lesquels les radicaux  $R^6$  répondent à la même définition que R, et  
15      b) des motifs siloxyles, identiques ou différents, de type  $D = (R^7)_2SiO_{2/2}$   
dans lesquels les radicaux  $R^7$  répondent à la même définition que R ;

avec la condition selon laquelle la quantité des constituants (A), (B), (C) et (E) est choisie de manière à ce que le rapport molaire r des atomes d'hydrogène liés au silicium aux radicaux alcényles (X) liés au silicium soit compris entre 0,2 :1 et 5 :1.  
20

2 - Composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon la revendication 1 dans laquelle le rapport molaire r est compris entre 0,5 :1 à 1,5 :1.  
25

3 - Composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le rapport molaire r est de 1 :1.

4- Composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon l'une des revendications précédentes dans laquelle les radicaux  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  et  $R^8$  sont des groupements méthyles.  
30

5- Composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le catalyseur de réaction d'hydrosilylation est à base de platine.  
35

6 - Composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon l'une des revendications précédentes dans laquelle :

- le POS (I) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 10000 m.Pa.s, de préférence à 6000 mPa.s et encore plus préférentiellement comprise entre 5 et 5000 mPa.s;
  - le POS (II) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique  
5 inférieure ou égale à 200 000 m.Pa.s, de préférence à 170 000 mPa.s et encore plus préférentiellement comprise entre 20 et 165 000 mPa.s.;
  - le POS (III) possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 150000 m.Pa.s et de préférence comprise entre 20 et 100000 mPa.s ; et/ou
  - 10 - le POS (IV) est sensiblement linéaire et possède une viscosité dynamique inférieure ou égale à 50 000 mPa.s, de préférence comprise entre 20 et 40 000 mPa.s ;
- 7- Système à au moins deux composants (A1) et (B1) comprenant les
- 15 constituants (A), (B), (C), (D) et éventuellement le constituant (E) de la composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon l'une des revendications 1 à 6, avec comme condition que le catalyseur de réaction d'hydrosilylation (D) soit séparé du constituant (B).
- 20 8- Gel adhésif réticulé obtenu par réticulation de la composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon l'une des revendications 1 à 6 ou par réticulation du système à au moins deux composants (A1) et (B1) selon la revendication 7.
- 25 9- Utilisation du gel adhésif réticulé selon la revendication 8, du système à au moins deux composants (A1) et (B1) selon la revendication 7 ou de la composition silicone réticulable en gel adhésif par hydrosilylation selon l'une des revendications 1 à 6 dans le domaine :
- des adhésifs,
  - 30 - des enduits,
  - des mastics d'étanchéification,
  - de l'encapsulation et la protection d'unités électroniques,
  - des matériaux pour la fabrication d'implants et de prothèses,
  - des amortisseurs de choc et de protection,
  - 35 - des ciments d'assemblage, et
  - des pansements.